

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(BC)

(11)Publication number : 08-287915

(43)Date of publication of application : 01.11.1996

(51)Int.Cl.

H01M 4/60

H01M 4/04

H01M 10/40

(21)Application number : 07-093768

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 19.04.1995

(72)Inventor : SUZUKI RYUTA

## (54) NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a nonaqueous secondary battery which has an excellent charge-discharge cycle characteristic and has high capacity and is excellent in efficiency of a first cycle and a manufacturing aptitude.

CONSTITUTION: In a nonaqueous secondary battery, a positive electrode and a neagative electrode capable of inserting-releasing lithium and nonaqueous electrolyte containing lithium salt are housed in a battery vessel. The positive electrode and/or the negative electrode contain a copolymer composed of a vinyl monomer having at least acrylic acid or methacrylic acid ester, acrylonitrile and an acid component.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.12.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3539448

[Date of registration] 02.04.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-287915

(43) 公開日 平成8年(1996)11月1日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/60		H 0 1 M	4/60
	4/04			4/04
	10/40			10/40
				A
				Z
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁)				
(21) 出願番号	特願平7-93768		(71) 出願人	000005201
(22) 出願日	平成7年(1995)4月19日			富士写真フイルム株式会社
				神奈川県南足柄市中沼210番地
			(72) 発明者	鈴木 龍太
				神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
				フイルム株式会社内
			(74) 代理人	弁理士 萩野 平 (外3名)

(54) 【発明の名称】 非水二次電池

(57) 【要約】

【目的】 良好な充放電サイクル特性を持ち、容量が高く、第一サイクルの効率、製造適性が良好な非水二次電池を提供する。

【構成】 リチウムを挿入、放出することのできる正極、負極とリチウム塩を含む非水電解質を電池容器に収納してなる非水二次電池に関し、該正極及び／又は負極が、少なくともアクリル酸またはメタアクリル酸エステル、アクリロニトリル及び酸成分を有するビニルモノマーからなる共重合体を含有する非水二次電池。

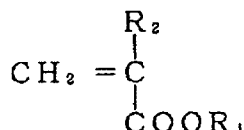
## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウムを挿入、放出することのできる正極及び負極とリチウム塩を含む非水電解質を電池容器に収納してなる非水二次電池に於いて、該正極及び／又は負極が、少なくともアクリル酸又はメタアクリル酸エステル、アクリロニトリル及び酸成分を有するビニルモノマーからなる共重合体を含有することを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 2】 請求項 1 の共重合体を形成するアクリル酸又はメタアクリル酸エステルが下記一般式 (1) で表され、酸成分を有するビニルモノマーがアクリル酸、メタクリル酸又はマレイン酸であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質二次電池：

一般式 (1)

【化 1】



ここで R<sub>1</sub> は炭素数が 3 以上、16 以下のアルキル基、R<sub>2</sub> は水素原子またはメチル基を表す。

【請求項 3】 請求項 1 の共重合体を含有する電極が正極であることを特徴とする請求項 1、2 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 4】 請求項 3 の正極が該共重合体と少なくとも 1 種のフッ素樹脂とカルボキシメチルセルロースを含有することを特徴とする請求項 3 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 5】 負極活物質がリチウムを挿入、放出する無機酸化物で有り、該負極活物質に対する正極活物質のモル比が 2.0 以上、12.0 以下であることを特徴とする請求項 2 から 4 に記載の非水二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、充放電におけるサイクル特性、容量、第一サイクルの効率、製造適性が改良された非水二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 Li 二次電池の電極の合剤には結着剤として高分子化合物を用いるのが通常である。フッ素系の樹脂が従来から知られているが、電極膜を形成したときに導電性を阻害したり、集電体と電極膜間の密着が不足したりして、改良が望まれている。このため、非フッ素系の高分子化合物の開発が行われており、例えば、特開昭 63-121257 号公報にはアクリロニトリル系の重合体が、特開平 5-225982 号公報には SBR などが、更に特開平 1-186557 号公報にはポリエステル系の重合体が記載されているが、上記の問題点の解決には十分でなく、更に電解液への溶出や膨潤などの問

題も派生する。これらの問題点を解決するために、特開平 6-150906 号公報には、非フッ素系の重合体の水性分散体を用いることが提案されているが、改良効果は十分でなく、サイクル性などの電池性能や製造適性上の問題が大きかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、好ましいサイクル特性を有し、容量が高く、かつ第一サイクルの効率と製造適性が改良された非水二次電池を提供することである。

【0004】

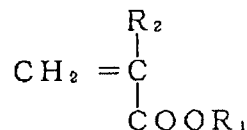
【課題を解決するための手段】 本発明の課題は、リチウムを挿入、放出することのできる正極及び負極とリチウム塩を含む非水電解質を電池容器に収納してなる非水二次電池に於いて、該正極及び／又は負極が、少なくともアクリル酸またはメタアクリル酸エステル、アクリロニトリル及び酸成分を有するビニルモノマーからなる共重合体を含有することによって達成された。更に本発明の好ましい態様は、

① 該共重合体を形成するアクリル酸又はメタアクリル酸エステルが下記一般式 (1) で表され、酸成分を有するビニルモノマーがアクリル酸、メタクリル酸又はマレイン酸である非水電解質二次電池：

一般式 (1)

【0005】

【化 2】



【0006】 ここで、R<sub>1</sub> は炭素数が 3 以上、16 以下のアルキル基、R<sub>2</sub> は水素原子またはメチル基を表す。

② 該共重合体を含有する電極が正極である非水電解質二次電池。

③ 該正極が該共重合体と少なくとも 1 種のフッ素樹脂とカルボキシメチルセルロースとを含有する非水電解質二次電池。

④ 負極活物質がリチウムを挿入、放出する無機酸化物で有り、該負極活物質に対する正極活物質のモル比が 2.0 以上、12.0 以下である非水二次電池。

【0007】 本発明の共重合体は、少なくともアクリル酸又はメタアクリル酸エステル、アクリロニトリル及び酸成分を有するビニルモノマーからなる共重合体である。アクリル酸又はメタアクリル酸エステルは、上記一般式 (1) で表され、R<sub>1</sub> は炭素数 3 以上、16 以下のアルキル基を表し、R<sub>2</sub> は水素原子またはメチル基を表す。アクリル酸又はメタアクリル酸エステルの例としては、ブチルメタクリレート、ペンチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、ヘプチルメタクリレート、オ

クチルメタクリレート、ノニルメタクリレート、デシルメタクリレート、プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレートなどであるが、好ましくはヘプチルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ノニルアクリレートであり、さらに好ましくはノニルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートである。酸成分を有するビニルモノマーはアクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸であり、好ましくはアクリル酸、メタアクリル酸である。本発明の共重合体の各成分の好ましい組成は、アクリル酸又はメタアクリル酸エステル（成分Aと表す）が50モル%以上95%以下、アクリロニトリル（成分B）が3モル%以上40モル%以下、酸成分を有するビニルモノマー（成分C）が1モル%以上25モル%以下である。更に好ましくはAが60モル%以上90%以下、Bが5モル%以上30モル%以下、Cが3モル%以上20モル%以下である。

【0008】本発明の共重合体は、上記の成分A、B、C以外に他の繰り返し単位を含んでも良い。他の繰り返し単位とは、他のビニルモノマーに由来する繰り返し単位であり、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロスチレン、アクリルアミド、ビニルベンジルアルコール、スチレンスルフィン酸塩、スチレンスルホン酸塩などの単官能モノマーや、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、イソプロピレングリコールジアクリレート、テトラメチレングリコールジメタクリレートなどの2官能モノマーをあげることが出来る。本発明の共重合体は、ラテックス状であると好ましい。ラテックスを作る場合に、上記の2官能モノマーを架橋剤として用いても良い。これらの架橋剤は15モル%以下、好ましくは10モル%以下で用いることが出来る。本発明の共重合体は水分散物として用いるのが好ましく、その形態は、重合体を乳化分散したものであっても、ラテックス状であってもよい。ラテックスは架橋されていても、非架橋型であっても良い。本発明の共重合体の重合方法は溶液重合、乳化重合、懸濁重合および気相重合のいずれでもよく、その重合体の構造はランダム型、グラフト型、あるいはブロック型のいずれであっても良い。本発明の共重合体の水分散物はアニオン系、ノニオン系などの界面活性剤を含むことができるが、これらを併せて用いることが好ましい。これら界面活性剤の使用量は共重合体の重量に対して、0.01%以上3%以下、好ましくは0.1%以上2%以下、最も好ましくは0.5%以上1.5%以下である。

【0009】以下に本発明の共重合体の好ましい組成を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。水

分散物中の固形分の含量は50重量%に調節した。

P-1：2-エチルヘキシルアクリレート、アクリル酸とアクリロニトリルの共重合体の水分散物（共重合比80：5：15）

P-2：ノニルアクリレート、アクリル酸、アクリロニトリルとスチレンの共重合体の水分散物（共重合比82：3：10：5）

P-3：2-エチルヘキシルアクリレート、アクリル酸、アクリロニトリルとジビニルベンゼンの共重合体の水分散物（共重合比80：5：10：5）

P-4：ブチルアクリレートとアクリル酸とアクリロニトリルの共重合体の水分散物（共重合比90：3：7）

P-5：ブチルアクリレート、アクリル酸、アクリロニトリルとジビニルベンゼンの共重合体の水分散物（共重合比80：5：10：5）

P-6：2-エチルヘキシルアクリレート、マレイン酸とアクリロニトリルの共重合体の水分散物（共重合比80：5：15）

P-7：2-エチルヘキシルアクリレート、メタアクリル酸とアクリロニトリルの共重合体の水分散物（共重合比80：5：15）

P-8：2-エチルヘキシルアクリレート、アクリル酸とアクリロニトリルの共重合体の水分散物（共重合比60：15：25）

P-9：2-エチルヘキシルアクリレート、アクリル酸とアクリロニトリルの共重合体（共重合比80：5：15）

P10：ブチルアクリレートとアクリル酸とアクリロニトリルの共重合体（共重合比90：3：7）

P11：エチルアクリレート、アクリル酸とアクリロニトリルの共重合体の水分散物（共重合比80：5：15）

P12：2-エチルヘキシルアクリレート、アクリル酸とアクリロニトリルの共重合体の水分散物（共重合比50：20：30）

【0010】本発明の共重合体（結着剤）と併せて用いることのできる他の結着剤には、でんぷん、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリ弗化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、ポリブタジエン、フッ素ゴム、ポリエチレンオキッドなどの多糖類、熱可塑性樹脂、ゴム弾性を有するポリマーなどが1種またはこれらの混合物を挙げることが出来る。また、多糖類のようにリチウムと反応するような官能基を含む化合物を用いるときは、例えば、イソシアネート基のような化合物を添加してその官能基を失活させることが好ましい。これらの結

着剤の中では、フッ素樹脂とカルボキシメチルセルロースが特に好ましい。

【0011】本発明に併用して用いることの出来るフッ素樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、ポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリフッ化ビニル、エチレン/テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE樹脂)、エチレン/クロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)などをあげることが出来る。

【0012】本発明に併用して用いることの出来るカルボキシメチルセルロースは、その分子量としては20万以上500万以下が好ましく、さらに好ましくは50万以上200万以下である。そのエーテル化度としては0.5以上1.0以下が好ましく、さらに好ましくは0.6以上0.8以下である。

【0013】本発明の共重合体を他の結着剤(例えば、フッ素樹脂、カルボキシメチルセルロース、等)と併用する場合、該共重合体の比率は30%以上、好ましくは50%以上である。

【0014】本発明において使用する結着剤の総量は、電極合剤の1%以上、40重量%以下であり、2%以上30重量%以下が好ましい。結着剤中に占める本発明の共重合体の比率は、10重量%以上、好ましくは20重量%以上90重量%以下、特に好ましくは30重量%以上80重量%以下である。

【0015】本発明で用いられる正極活物質は可逆的にリチウムイオンを挿入・放出できる遷移金属酸化物でも良いが、特にリチウム含有遷移金属酸化物が好ましい。

【0016】本発明で用いられる好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、リチウム含有Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Wを含む酸化物があげられる。またリチウム以外のアルカリ金属(周期律表の第IA、第IIAの元素)、半金属のAl、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Biなどを混合してもよい。混合量は0~10モル%が好ましい。

【0017】本発明で用いられるより好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、リチウム化合物/遷移金属化合物の合計(ここで遷移金属とは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、Wから選ばれる少なくとも1種)のモル比が0.3~2.2になるように混合して合成することが好ましい。

【0018】本発明で用いられるとくに好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、リチウム化合物/遷移金属化合物の合計(ここで遷移金属とは、V、Cr、Mn、Fe、Co、Niから選ばれる少なく

とも1種)のモル比が0.3~2.2になるように混合して合成することが好ましい。本発明で用いられるとくに好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質とは、 $Li_xMO_z$  (ここで $M=Co, Mn, Ni, V, Fe$ から選ばれる少なくとも1種を含む遷移金属)、 $x=0.3\sim1.2$ 、 $z=1.4\sim3$ )であることが好ましい。

【0019】本発明で用いられるさらに好ましいリチウム含有金属酸化物正極活物質としては、 $Li_xCoO_2$ 、 $Li_xNiO_2$ 、 $Li_xCo_aNi_{1-a}O_2$ 、 $Li_zCo_bV_{1-b}O_2$ 、 $Li_xCo_bFe_{1-b}O_2$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xMn_cCo_{2-c}O_4$ 、 $Li_xMn_cNi_{2-c}O_4$ 、 $Li_xMn_cV_{2-c}O_4$ 、 $Li_xMn_cFe_{2-c}O_4$ 、 $Li_xMn_2O_4$ と $MnO_2$ の混合物、 $Li_{2x}MnO_3$ と $MnO_2$ の混合物、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_{2x}MnO_3$ と $MnO_2$ の混合物(ここで $x=0.6\sim1.2$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.8\sim0.98$ 、 $c=1.6\sim1.96$ 、 $z=2.01\sim5$ )をあげられる。

【0020】本発明で用いられるさらに好ましいリチウム含有金属酸化物正極活物質としては、 $Li_xCoO_2$ 、 $Li_xNiO_2$ 、 $Li_xCo_aNi_{1-a}O_2$ 、 $Li_xCo_bV_{1-b}O_2$ 、 $Li_xCo_bFe_{1-b}O_2$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xMn_cCo_{2-c}O_4$ 、 $Li_xMn_cNi_{2-c}O_4$ 、 $Li_xMn_cV_{2-c}O_4$ 、 $Li_xMn_cFe_{2-c}O_4$  (ここで $x=0.7\sim1.04$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.8\sim0.98$ 、 $c=1.6\sim1.96$ 、 $z=2.01\sim2.3$ )があげられる。

【0021】本発明で用いられる最も好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、 $Li_xCoO_2$ 、 $Li_xNiO_2$ 、 $Li_xCo_aNi_{1-a}O_2$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xCo_bV_{1-b}O_2$  (ここで $x=0.7\sim1.04$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.9\sim0.98$ 、 $z=2.02\sim2.3$ )があげられる。ここで、上記の $x$ 値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。

【0022】本発明の正極活物質の合成に際し、遷移金属酸化物に化学的にリチウムイオンを挿入する方法としては、リチウム金属、リチウム合金やブチルリチウムと遷移金属酸化物と反応させることにより合成する方法が好ましい。

【0023】正極活物質は、リチウム化合物と遷移金属化合物を混合、焼成する方法や溶液反応により合成することができるが、特に、焼成法が好ましい。本発明で用いられる焼成温度は、本発明で用いられる混合された化合物の一部が分解、溶融する温度であればよく、例えば250~2000℃が好ましく、特に350~1500℃が好ましい。本発明で用いられる焼成のガス雰囲気は、特に限定しないが、正極活物質では空気中あるいは酸素の割合が多いガス中(例えば、約30%以上)、負極活物質では空気中あるいは酸素の割合が少ないガス(例えば、約10%以下)あるいは不活性ガス(窒素ガ

ス、アルゴンガス) 中が好ましい。

【0024】本発明で用いる正極活物質の平均粒子サイズは特に限定されないが、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$  が好ましい。所定の粒子サイズにするには、良く知られた粉碎機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが用いられる。

【0025】本発明の非水二次電池に用いられる負極材料に対する正極活物質のモル比は $2.0$ 以上 $12.0$ 以下、好ましくは $3.0$ 以上 $11.0$ 以下、更に好ましくは $5.0$ 以上 $9.0$ 以下の範囲である。

【0026】本発明で言うモル比とは、正極活物質のモル数(複数種の正極活物質が存在する場合はすべての種類の正極活物質のモル数の総和)を負極活物質のモル数(複数種の負極活物質が存在する場合はすべての種類の負極活物質のモル数の総和)で割った値である。また、本発明で言うモル数とは、正極活物質では $1$ モルを $\text{LiAvBw}$  (ここで $B$ はハロゲン原子もしくは酸素を含むカルコゲン原子であり、 $A$ は $\text{Li}$ でなく、 $B$ に含まれない原子であり、複数種の原子であってもよい。 $v$ 、 $w$ は正の実数である。)と表した時の値であり、負極活物質では $1$ モルを $\text{LixCDy}$  (ここで $D$ はハロゲン原子もしくは酸素を含むカルコゲン原子であり、 $C$ は $\text{Li}$ でなく、 $D$ に含まれない原子であり、複数種の原子であってもよい。 $x$ 、 $y$ は $C$ に含まれる原子のモル数の総和を $1$ とした時の値である。 $x$ は $0$ または正の実数であり、 $y$ は正の実数である。)と表した時の値である。

【0027】本発明で言う、正極活物質と負極活物質の合計の $1\text{g}$ 当りの電解液量の範囲は、好ましくは $0.05\text{ml}$ から $0.5\text{ml}$ であり、より好ましくは $0.1\text{ml}$ から $0.4\text{ml}$ 、最も好ましくは $0.15\text{ml}$ から $0.3\text{ml}$ である。

【0028】本発明における正極と負極の電極合計体積{ (活物質、導電剤、結着剤、集電体などを含む体積、さらに詳しくは、正極シートの幅×長さ×厚さと負極シートの幅×長さ×厚さを合計したもの(厚さはノギスまたはマイクロメーターで測定) }の該電池の体積に対する比は、好ましくは $0.4$ 以上 $0.7$ 以下であり、より好ましくは $0.45$ 以上 $0.65$ 以下であり、最も好ましくは $0.5$ 以上 $0.6$ 以下であり、かつ、該電池の正極と負極の対向面積の該電池の体積に対する比の範囲は、好ましくは $15\text{cm}^2/\text{ml}$ 以上 $50\text{cm}^2/\text{ml}$ 以下であり、より好ましくは $20\text{cm}^2/\text{ml}$ 以上 $40\text{cm}^2/\text{ml}$ 以下であり、最も好ましくは $25\text{cm}^2/\text{ml}$ 以上 $30\text{cm}^2/\text{ml}$ 以下である。本発明における電池の体積とは、電池の内容積ではなく、電池缶や電池内部の空隙を含む電池の全体積である。さらに具体的には、電池が、例えば素電池外径が $13.8\text{mm}$ 、素電池高さ(肩の高さ)が $48.0\text{mm}$ のAA型(電池体積 $7.2\text{ml}$ )とした場合、電極長さは、正極が好ましくは $18.0\text{mm}$ 以上 $33.0\text{mm}$ 以下、より

好ましくは $22.0\text{mm}$ 以上 $29.0\text{mm}$ 以下、最も好ましくは $24.0\text{mm}$ 以上 $27.0\text{mm}$ 以下である。負極が、好ましくは $20.0\text{mm}$ 以上 $38.0\text{mm}$ 以下、より好ましくは $22.0\text{mm}$ 以上 $30.0\text{mm}$ 以下、最も好ましくは $25.0\text{mm}$ 以上 $28.0\text{mm}$ 以下である。電極幅は正極が、好ましくは $3.2\text{mm}$ 以上 $4.5\text{mm}$ 以下、より好ましくは $3.5\text{mm}$ 以上 $4.1\text{mm}$ 以下、最も好ましくは $3.7\text{mm}$ 以上 $3.9\text{mm}$ 以下であり、負極が、好ましくは $3.5\text{mm}$ 以上 $4.6\text{mm}$ 以下、より好ましくは $3.8\text{mm}$ 以上 $4.4\text{mm}$ 以下、最も好ましくは $4.0\text{mm}$ 以上 $4.2\text{mm}$ 以下である。電極厚みは正極が、好ましくは $150\mu\text{m}$ 以上 $400\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $200\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $230\mu\text{m}$ 以上 $270\mu\text{m}$ 以下であり、負極が好ましくは $60\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $90\mu\text{m}$ 以上 $180\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $110\mu\text{m}$ 以上 $130\mu\text{m}$ 以下である。正極と負極の対向面積は、好ましくは $100\text{cm}^2$ 以上 $400\text{cm}^2$ 以下であり、より好ましくは $120\text{cm}^2$ 以上 $300\text{cm}^2$ 以下であり、最も好ましくは $150\text{cm}^2$ 以上 $250\text{cm}^2$ である。

【0029】本発明における電極体直径とは、正極、負極、セパレーターを捲回してできた略円柱体の断面の外接円の直径である。電極体は最外周の巻き止めテープ、外周付近のリードタブ等により断面円の直径が場所によって微妙に異なるが、電極体直径とは、これらのうち電極挿入時および電池較正後、最も応力がかかりやすい部分から外心までの距離である。また、外部分はセパレーターの端の一部がめくれて見掛けの外接円直径が増えているような、実質的に応力のかからない突出部分は含まない。また、該部分は電極体が比較的フレキシブルに変形して断面が略円になったり、略長円になったりする場合、略円となった場合の外接円の直径の実質的最大値を言う。さらに具体的には、該電池の電極体直径と電池缶内径との差が、好ましくは $30\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $100\mu\text{m}$ 以上 $250\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $150\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下である。

【0030】本発明の負極活物質において用いられる無機酸化物は、遷移金属酸化物、半金属酸化物から選ばれる。遷移金属酸化物として $\text{V}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Zn}$ の単独、あるいは、それらの組合せから選ばれる。例えば、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{MoO}_2$ 、 $\text{MoO}_3$ のリチウム含有遷移金属酸化物が好ましい。それらの中でも、 $\text{Li}_e\text{M}_f\text{O}_g$  (ここで $\text{M} = \text{V}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Zn}$ から選ばれる少なくとも1種、 $e = 0.1 \sim 3$ 、 $f = 1$ あるいは $2$ 、 $g = 1 \sim 5.5$ ) が好ましい。

【0031】それらの中でも、 $\text{Li}_p\text{Co}_q\text{V}_{1-q}\text{O}_r$  (ここで $q = 0.1 \sim 2.5$ 、 $p = 0 \sim 1$ 、 $r = 1.3 \sim 4.5$ ) が特に好ましい。

【0032】また、周期律表 $\text{II} \sim \text{V}$ 族の元素からなる酸化物が選ばれる。例えば、 $\text{Al}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{C}$

e、Pb、Sb、Biの単独あるいは、それらの組合せからなる酸化物が選ばれる。例えば、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $GeO$ 、 $GeO_2$ 、 $SnO$ 、 $SnO_2$ 、 $SnSiO_3$ 、 $PbO$ 、 $PbO_2$ 、 $Pb_2O_3$ 、 $Pb_2O_4$ 、 $Pb_3O_4$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $Sb_2O_4$ 、 $Sb_2O_5$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $Bi_2O_4$ 、 $Bi_2O_5$ 、 $Li_2SiO_3$ 、 $Li_4Si_2O_7$ 、 $Li_2Si_3O_7$ 、 $Li_2Si_2O_5$ 、 $Li_8SiO_6$ 、 $Li_6Si_2O_7$ 、 $Li_2GeO_3$ 、 $Li_4GeO_4$ 、 $Li_8GeO_6$ 、 $Li_2SnO_3$ 、 $Li_8SnO_6$ 、 $Li_2PbO_3$ 、 $Li_4PbO_4$ 、 $LiBiO_2$ 、 $Li_3BiO_4$ 、 $Li_5BiO_5$ 、 $LiSbO_4$ 、 $Li_4MgSn_2O_7$ 、 $Li_2MgSn_2O_5$ などを含む酸化物などが好ましい。また無機カルコゲナイドとしては、上記無機酸化物で示された金属、半金属を用いた硫化物が選ばれる。例えば、 $TiS_2$ 、 $GeS$ 、 $GeS_2$ 、 $SnS$ 、 $SnS_2$ 、 $PbS$ 、 $PbS_2$ 、 $Sb_2S_3$ 、 $Sb_2S_5$ 、 $SnSiS_3$ などを含む硫化物が好ましい。それらの中でも $SnO$ 、 $SnO_2$ 、 $GeO$ 、 $GeO_2$ 、 $SnSiO_3$ 、 $LiSnO_3$ を含む化合物が好ましい。

【0033】上記無機酸化物は高容量、高放電電位、高安全性、高サイクル性の効果を与えるので好ましい。

【0034】本発明の負極活物質前駆体に各種化合物を含ませることができる。例えば、遷移金属（周期律表の第4、第5および第6周期の元素で第IIIA族から第IB族に属する元素）や周期律表第IIIB族の元素、アルカリ金属（周期律表のIA、第IIAの元素）やP、Cl、Br、I、Fを含ませることができる。

【0035】例えば、 $SnO_2$ では、電子伝導性をあげる各種化合物（例えば、Sb、In、Nbの化合物）のドーパント、また同族元素としてSiを含んでもよい。添加する化合物の量は0～20モル%が好ましい。

【0036】負極活物質の合成法として、 $SnO_2$ では、Sn化合物、例えば、塩化第二錫、臭化第二錫、硫酸第二錫、硝酸第二錫の水溶液と水酸化アルカリ、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アンモニウムとなどの水溶液を混合して水酸化第二錫を沈殿させ、それを洗浄、分離する。その水酸化第二錫をほぼ乾燥させてから、空气中、酸素が多いガス中あるいは、酸素が少ないガス中で250～2000℃にて、焼成する。または水酸化第二錫のまま焼成し、その後洗浄することができる。一次粒子の平均サイズは、走査型電子顕微鏡による測定で0.01μm～1μmが好ましい。とくに0.02μm～0.2μmが好ましい。二次粒子の平均サイズでは、0.1～60μmが好ましい。同様に、 $SnO$ では、塩化第一錫、臭化第一錫、硫酸第一錫、硝酸第一錫の水溶液と水酸化アルカリ、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アンモニウムとなどの水溶液を混合し、煮沸する。また、碲酸第一錫を酸素が少ないガス中で、250～1000℃に

て焼成する。その平均粒子サイズは0.1～60μmが好ましい。その他の酸化物は、 $SnO_2$ や $SnO$ と同じく、よく知られた方法で合成することができる。その好ましい物性は前記の $SnO$ と同じである。所定の粒子サイズにするには、良く知られた粉碎機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などが用いられる。

【0037】本発明で用いる負極活物質は、リチウムを化学的に挿入することにより得ることができる。例えば、リチウム金属、リチウム合金やブチルリチウムなどと反応させる方法や電気化学的にリチウムを挿入することが好ましい。本発明では、酸化物に電気化学的にリチウムを挿入することが特に好ましい。電気化学的にリチウムイオンを挿入する方法として、正極活物質として目的の酸化物（本発明で言う負極活物質前駆体のこと）、負極活物質として、リチウム金属、リチウム塩を含む非水電解質からなる酸化還元系（例えば開放系（電解）または密閉系（電池））を放電することにより得ることができる。また、別の実施態様例として、正極活物質としてリチウム含有遷移金属酸化物、負極活物質として、負極活物質、リチウム塩を含む非水電解質からなる酸化還元系（例えば開放系（電解）または密閉系（電池））を充電することにより得る方法が最も好ましい。

【0038】リチウムを電気化学的に挿入する場合、酸化物1g当たり0.04A～1Aの電流を流すことが好ましい。これより低い電流でリチウムを挿入しようとすると、驚くべきことに、可逆性の低い化合物になっていることを見つけた。この電流は特に第1サイクルの初期、特に第1サイクルの必要容量のはじめから約30%以内において、流すことが好ましい。例えば、Li-A1（80～20重量%）に対し約0.6V以下になるまでその電流以上を流し続けることが好ましい。それ以降は高い電流でも低い電流でもかまわない。更に、前駆体の酸化物1g当たり0.06A～0.8Aの電流を流すことが好ましい。

【0039】リチウムの挿入量は、特に限定されないが、例えばLi-A1（80～20重量%）に対し、0.05Vになるまで挿入することが好ましい。さらに、0.1Vまで挿入することが好ましく、特に、0.15Vまで挿入することが好ましい。このときの、リチウム挿入の当量は3～10当量になっており、この当量に合わせて正極活物質との使用量比率を決める。この当量に基づいた使用量比率に、0.5～2倍の係数をかけて用いることが好ましい。リチウム供給源が正極活物質以外では（例えば、リチウム金属や合金、ブチルリチウムなど）、負極活物質のリチウム放出当量に合わせて正極活物質の使用量を決める。このときも、この当量に基づいた使用量比率に、0.5～2倍の係数をかけて用いることが好ましい。

【0040】本発明の酸化物を負極活物質として用いた場合、「リチウムを挿入してもそれぞれの金属（リチウムとの合金）まで還元されていない」ことを発見した。それは、（1）透過型電子顕微鏡観察による金属の析出（とくに、デンドライトの析出）がないこと、（2）金属を介したリチウム挿入／放出の電位が酸化物のそれと異なっていること、また、（3） $\text{SnO}$ では、リチウム挿入に対する放出の損失は約1当量であったので、金属錫が発生する場合の2当量損失とは一致しないことなどから、推論できる。酸化物の電位は、現在用いられている焼成炭素質化合物のそれと類似しており、焼成炭素質化合物と同じく、単なるイオン結合でもなく、また単なる金属結合でもない状態になっているものと推測される。従って、本発明が従来のリチウム合金とは明らかに異なる発明であるといえる。

【0041】本発明の酸化物は、結晶構造を持っているが、リチウムを挿入していくと結晶性が低下して、非晶質性になっていく。従って、負極活物質として可逆的に酸化還元している構造は非晶質性が高い化合物と推定される。従って、本発明の酸化物は結晶構造でも、非晶質構造でもまたそれらの混合した構造でもよい。

【0042】本発明に併せて用いることができる負極活物質としては、リチウム金属、リチウム合金（ $\text{Al}$ 、 $\text{Al-Mn}$ 、 $\text{Al-Mg}$ 、 $\text{Al-Sn}$ 、 $\text{Al-In}$ 、 $\text{Al-Cd}$ など）やリチウムイオンまたはリチウム金属を吸蔵・放出できる焼成炭素質化合物があげられる。上記リチウム金属やリチウム合金の併用目的は、リチウムを電池内で挿入させるためのものであり、電池反応として、リチウム金属などの溶解・析出反応を利用するものではない。

【0043】電極合剤には、先に述べた結着剤の他に、導電剤やフィラーなどを添加することができる。導電剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など）、人工黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維や金属（銅、ニッケル、アルミニウム、銀など）粉、金属繊維あるいはポリフェニレン誘導体などの導電性材料を1種またはこれらの混合物として含ませることができる。黒鉛とアセチレンブラックの併用がとくに好ましく、これにニッケル粉を添加しても良い。ニッケル粉では多孔質のニッケル粉が特に好ましい。その添加量は、特に限定されないが、合剤総量の1～50重量%が好ましく、特に2～30重量%が好ましい。カーボンや黒鉛では、2～20重量%が特に好ましい。また、 $\text{SnO}_2$ に $\text{Sb}$ をドーピングさせたように、活物質の前駆体に電子導電性を持たせた場合には、上記導電剤を減らすことができる。例えば、0～10重量%の添加が好ましい。

【0044】フィラーは、構成された電池において、化

学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、合剤総量の20重量%以下が好ましい。

【0045】電解質としては、有機溶媒として、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1, 3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、蟻酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、ジエチルエーテル、1, 3-プロパンサルトンなどの非プロトン性有機溶媒の少なくとも1種以上を混合した溶媒とその溶媒に溶けるリチウム塩、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウムなどの1種以上の塩から構成されている。なかでも、プロピレンカーボネートあるいはエチレンカーボネートと1, 2-ジメトキシエタンおよび／あるいはジエチルカーボネートの混合液に $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_6$ および／あるいは $\text{LiPF}_6$ を含む電解質が好ましい。特に、少なくともエチレンカーボネートと $\text{LiPF}_6$ を含むことが好ましい。

【0046】これら電解質を電池内に添加する量は、特に限定されないが、正極活物質や負極活物質の量や電池のサイズによって必要量用いることができる。溶媒の体積比率は、特に限定されないが、プロピレンカーボネートあるいはエチレンカーボネートあるいはブチレンカーボネート対1, 2-ジメトキシエタンおよび／あるいはジエチルカーボネートの混合液の場合、0.4/0.6～0.6/0.4（エチレンカーボネートとブチレンカーボネートを両用するときの混合比率は0.4/0.6～0.6/0.4、また1, 2-ジメトキシエタンとジエチルカーボネートを両用するときの混合比率は0.4/0.6～0.6/0.4）が好ましい。支持電解質の濃度は、特に限定されないが、電解液1リットル当たり0.2～3モルが好ましい。

【0047】また、電解液の他に次の様な固体電解質も用いることができる。固体電解質としては、無機固体電解質と有機固体電解質に分けられる。無機固体電解質には、 $\text{Li}$ の窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などがよく



知られている。なかでも、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_5\text{NI}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{N}-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 $\text{LiSiO}_4$ 、 $\text{LiSiO}_4-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 $x\text{Li}_3\text{PO}_4-(1-x)\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ 、硫化リン化合物などが有効である。有機固体電解質では、ポリエチレンオキサイド誘導体か該誘導体を含むポリマー、ポリプロピレンオキサイド誘導体か該誘導体を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマーと上記非プロトン性電解液の混合物、リン酸エステルポリマーが有効である。さらに、ポリアクリロニトリルを電解液に添加する方法もある。また、無機と有機固体電解質を併用する方法も知られている。

【0048】セパレーターとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の薄膜が用いられる。耐有機溶剤性と疎水性からポリブレンなどのオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維あるいはポリエチレンなどからつくられたシートや不織布が用いられる。セパレーターの孔径は、一般に電池用として用いられる範囲の、例えば、 $0.01\sim10\mu\text{m}$ が用いられる。セパレーターの厚みは、一般に電池用の範囲の、例

例えば、 $5\sim300\mu\text{m}$ が用いられる。  
【0049】また、放電や充放電特性を改良する目的で、以下で示す化合物を電解質に添加することが知られている。例えば、ピリジン、トリエチルフォスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、 $n$ -グライム、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、 $N$ -置換オキサゾリジノンと $N$ 、 $N'$ -置換イミダゾリジノン、エチレングリコールジアルキルエーテル、四級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール、ピロール、 $2$ -メトキシエタノール、 $\text{AlCl}_3$ 、導電性ポリマー電極活物質のモノマー、トリエチレンホスホルアミド、トリアルキルホスフィン、モルフォリン、カルボニル基を持つアリアル化合物、ヘキサメチルホスホリクトリアミドと $4$ -アルキルモルフォリン、二環性の三級アミン、オイル、四級ホスホニウム塩、三級スルホニウム塩などが挙げられる。

【0050】また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる。また、高温保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる。

【0051】また、正極や負極の合剤には電解液あるいは電解質を含ませることができる。例えば、前記イオン導電性ポリマーやニトロメタン、電解液を含ませる方法が知られている。

【0052】また、正極活物質の表面を改質することができる。例えば、金属酸化物の表面をエステル化剤により処理したり、キレート化剤で処理、導電性高分子、ポリエチレンオキサイドなどにより処理することが挙げら

れる。また、負極活物質の表面を改質することもできる。例えば、イオン導電性ポリマーやポリアセチレン層を設ける、あるいは $\text{LiCl}$ などにより処理することが挙げられる。

【0053】電極活物質の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、正極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、焼成炭素などの他に、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの、負極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、焼成炭素などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの、 $\text{Al}-\text{Cd}$ 合金などが用いられる。これらの材料の表面を酸化することも用いられる。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、 $1\sim500\mu\text{m}$ のものが用いられる。

【0054】電池の形状はコイン、ボタン、シート、シリンダー、角などいずれにも適用できる。電池の形状がコインやボタンのときは、正極活物質や負極活物質の合剤はペレットの形状に圧縮されて主に用いられる。そのペレットの厚みや直径は電池の大きさにより決められる。また、電池の形状がシート、シリンダー、角のとき、正極活物質や負極活物質の合剤は、集電体の上にコート、乾燥、圧縮されて、主に用いられる。そのコート厚み、長さや巾は、電池の大きさにより決められるが、コートの厚みは、ドライ後の圧縮された状態で、 $1\sim2000\mu\text{m}$ が特に好ましい。

【0055】ペレットやシートの乾燥又は脱水方法としては、一般に採用されている方法を利用することができる。特に、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低湿風を単独あるいは組み合わせて用いることが好ましい。温度は $80\sim350^\circ\text{C}$ の範囲が好ましく、特に $100\sim250^\circ\text{C}$ の範囲が好ましい。含水量は、電池全体で $2000\text{ppm}$ 以下が好ましく、正極合剤、負極合剤や電解質ではそれぞれ $500\text{ppm}$ 以下にすることがサイクル性の点で好ましい。ペレットやシートのプレス法は、一般に採用されている方法を用いることができるが、特に金型プレス法やカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、 $0.2\sim3\text{t}/\text{cm}^2$ が好ましい。カレンダープレス法のプレス速度は、 $0.1\sim50\text{m}/\text{分}$ が好ましい。プレス温度は、室温 $\sim200^\circ\text{C}$ が好ましい。

【0056】該合剤シートは、巻いたり、折ったりして缶に挿入し、缶とシートを電氣的に接続し、電解液を注入し、封口板を用いて電池缶を形成する。このとき、安全弁を封口板として用いることができる。安全弁の他、従来から知られている種々の安全素子を備えつけても良

い。例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子などが用いられる。また、安全弁のほかに電池缶の内圧上昇の対策として、電池缶に切込を入れる方法、ガスケット亀裂方法あるいは封口板亀裂方法を利用することができる。また、充電機に過充電や過放電対策を組み込んだ回路を具備させても良い。缶やリード板は、電気伝導性をもつ金属や合金を用いることができる。例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウムなどの金属あるいはそれらの合金が用いられる。キャップ、缶、シート、リード板の溶接法は、公知の方法（例、直流又は交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接）を用いることができる。封口用シール剤は、アスファルトなどの従来から知られている化合物や混合物を用いることができる。

【0057】本発明の非水二次電池の用途には、特に限定されないが、例えば、電子機器に搭載する場合、カラーノートパソコン、白黒ノートパソコン、ペン入力パソコン、ポケット（パームトップ）パソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、電気シェーバー、電子翻訳機、自動車電話、トランシーバー、電動工具、電子手帳、電卓、メモリーカード、テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、メモリーカードなどが挙げられる。その他民生用として、自動車、電動車両、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、アイロン、時計、ストロボ、カメラ、医療機器（ペースメーカー、補聴器、肩もみ機など）などが挙げられる。更に、各種軍需用、宇宙用として用いることができる。また、太陽電池と組み合わせることもできる。

【0058】

【実施例】以下に具体例を挙げ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0059】実施例

最初に正極シート、負極シート及びこれらを用いた電池の作り方について説明する。正極シートC-1は次のようにして作った。正極活物質として $\text{LiCoO}_2$ （市販品）を100重量部アセチレンブラックを4重量部の割合で混合し、結着剤として本発明の共重合体の水分散物（P-1、固形分濃度5.0%）6重量部、さらに水を加えて混練して得られたスラリーを厚さ30 $\mu\text{m}$ のアルミニウム箔（支持体）集電体の両面に塗布した。該塗布物を乾燥後、カレンダープレス機により圧縮成型して帯状の正極シートC-1を作成した。

【0060】負極シートA-1は次のようにして作った。負極材料として $\text{SnSiO}_3$ を84重量部、導電剤

としてアセチレンブラック3重量部とグラファイト8重量部の割合で混合し、さらに結着剤としてポリフッ化ビニリデン4重量部およびカルボキシメチルセルロース1重量部を加え、水を媒体として混練してスラリーを得た。該スラリーを厚さ18 $\mu\text{m}$ の銅箔の両面に、ドクターブレードコーターをもちいて塗布し、乾燥後カレンダープレス機により圧縮成型して帯状の負極シートA-1を作成した。

【0061】これらの正極負極シートそれぞれの端部にリード板をスポット溶接した後、露点-40度以下の乾燥空気中で150度で、負極シートは4時間、正極シートは2時間熱処理した。作成した正極シート、微孔性ポリプロピレンフィルム製セパレーター（セルガード2400）、負極シート、およびセパレーターの順で積層し、これを渦巻状に巻回した。この時、正極活物質の負極活物質に対するモル比は7になるようにした。

【0062】この巻回体を負極端子を兼ねる、ニッケルめっきを施した鉄製の有底円筒型電池缶に収納した。その後、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネートを体積比1対4で混合した液に1mol/lの $\text{LiPF}_6$ を溶解した電解液を電池缶に注入した。正極端子を有する電池蓋をガスケットを介してかしめて円筒型電池を作成した。なお正極端子は正極シートと、電池缶は負極シートと予めリード端子により接続した。この電池をD-1とする。図1に円筒型電池の断面を示した。

【0063】実施例1

正極シートC-1の結着剤P-1の替わりに、同重量のP-2からP-12を用いて正極シートC-2からC-12を作った。但し、P-9、P-10を用いた正極シートC-9、C-10は、以下のようにして作った。正極シートC-9は、正極活物質として $\text{LiCoO}_2$ （市販品）を100重量部アセチレンブラックを4重量部の割合で混合し、結着剤P-9のトルエン溶液（固形分濃度5%）60重量部を加え、さらにトルエンを加えて混練して得られたスラリーを厚さ30 $\mu\text{m}$ のアルミニウム箔（支持体）集電体の両面に塗布した。該塗布物を乾燥後、カレンダープレス機により圧縮成型して帯状の正極シートC-9を作成した。同様な方法で正極シートC-10をつくった。比較用の結着剤T-13からT-16を準備し、正極シートC-1と同様にしてC-13からC-16を作った。T-13：アクリル酸とアクリロニトリルの共重合体の水分散物（共重合比15：85）

T-14：2-エチルヘキシルアクリレートとアクリロニトリルの共重合体の水分散物（共重合比80：20）

T-15：2-エチルヘキシルアクリレートとブタジエンの共重合体の水分散物（共重合比80：20）

T-16：P.V.D.F.の水分散物

【0064】C-1の替わりにこれらの正極シートを用いる以外は電池D-1と全く同様にして電池D-2からD-16を作った。これらの電池を用いて、サイクル性、

相対放電容量、第一サイクルの効率、密着性を求めた。この結果を表 1 に示した。尚、充放電条件は、4.1 から 2.7 V, 1 mA/Cm<sup>2</sup>とした。サイクル性は、第 2 回目放電容量の 90% 容量になったときのサイクル数、相対放電容量は電池 D-1 の 2 回目の放電容量を 100 とした時の相対値、第一サイクルの充放電効率は % で表\*

\*した。密着性は、正極シートに粘着テープを貼り、一定速度で引き剥がし、剥離しなかった部分の面積の比率で表した。

【0065】

【表 1】

表 1

	正極 No	結着剤 No	サイクル性	相対容量	効率%	密着性
本発明	C-1	P-1	180	100	53	90%
本発明	C-2	P-2	170	90	53	90
本発明	C-3	P-3	200	95	53	95
本発明	C-4	P-4	170	95	54	85
本発明	C-5	P-5	190	90	53	95
本発明	C-6	P-6	180	95	52	90
本発明	C-7	P-7	200	90	54	95
本発明	C-8	P-8	150	80	54	75
本発明	C-9	P-9	140	80	53	80
本発明	C10	P10	140	75	54	75
本発明	C11	P11	140	80	53	70
本発明	C12	P12	120	75	53	65
比較例	C13	T13	90	75	54	15
比較例	C14	T14	80	70	55	20
比較例	C15	T15	70	75	53	5
比較例	C16	T16	80	70	54	30

【0066】表 1 の結果から、結着剤として本発明の共重合体を用いた電池はサイクル性、相対放電容量、集電体との密着性に優れることがわかる。更に本発明の共重合体の中でも、P-1 と P-9, P-4 と P10 を比較することにより、本発明の共重合体は、水性分散物として使用すると有利であることがわかる。更に P-4 と P11 の比較から、アクリレートの R<sub>1</sub> は炭素数が 3 以上が有利であることがわかる。又、P-1, P-8, P-12 の比較からアクリレートは 60% 以上が有利であることもわかる。

※

※【0067】実施例 2

実施例 1 の正極シートと負極シート C-1 を用い、正極活物質の負極活物質に対するモル比を表 2 に示す様に変更して、実施例 1 と同様なサイクル性の試験を行った。表 2 に結果を示した。これらからわかるように、本発明の正極と、正極活物質の負極活物質に対するモル比の範囲で試験した試料が優れたサイクル性を示すことがわかった。

【0068】

【表 2】

表 2

モル比	3.0	4.0	5.5	7.0	8.0	9.0	10.0	11.0	12.0
正極									
C-1	45	130	180	180	180	160	150	130	40
C-7	50	130	190	200	180	170	160	150	90
C13	40	50	60	90	70	---	---	---	---

## 【0069】実施例 3

正極シート C-1 の結着剤を表 3 の様に変更する以外は実施例 1 と同様にして電池を作成し、この電池を用いてサイクル性と密着性の試験を行った。尚、フッ素樹脂としては PVDF の水分散物を用い、他にカルボキシメチルセルロース (CMC) を用いた。使用量は固形分量\*

\*で換算した。結果を表 3 に示した。本発明の共重合体にこれらの結着剤を併用するとサイクル性と密着性がさらに改良される事がわかった。

## 【0070】

## 【表 3】

表 3

表中の量は固形分量

	正極 No	結着剤 No	結着剤 量	PVDF 量	CMC 量	サイクル性	密着 性
本発明	C-1	P-1	3	0	0	180	90
本発明	C17	同	2	0	1	190	95
本発明	C18	同	2.5	0.5	0	185	85
本発明	C19	同	2	1	0	180	75
本発明	C20	同	1.5	1.5	0	160	65
本発明	C21	同	1	2	0	120	35
比較例	C16	P16	0	3	0	80	30
比較例	C22	P16	0	2	1	80	35
比較例	C23	P16	0	1	2	80	30
本発明	C24	P-1	1.5	0.5	1	200	95
本発明	C25	同	1	1	1	185	95
本発明	C26	同	0.5	1.5	1	130	60

## 【0071】実施例 4

正極活物質を  $\text{LiNiO}_2$  に変更した以外は実施例 1 と同様にして電池を作成し、実施例 1 と同様な評価を行い、ほぼ実施例 1 と同様な結果を得た。更に正極活物質  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  でも同様な結果が得られた。このことから、本発明の効果は正極活物質の種類にはよらないことがわかった。

## 【0072】実施例 5

負極シート A-1 のポリフッ化ビニリデン (PVDF) の代わりに、本発明の共重合体を同重量用いる以外は実施例 1 と同様にして負極シート A-1 から A16 を作った。これらのシートを用いて、実施例 1 と同様にして負極合剤と銅箔間の密着を評価し、表 1 の密着性の欄とほぼ同様の結果を得た。従って、本発明の結着剤の効果は負極に於いても発現する事がわかる。

## 50 【0073】実施例 6

実施例1の負極材料を炭素質材料に変更した以外は実施例1と同様にして負極シートA-2を作った。また実施例1の負極材料を $\text{LiCoVO}_4$  ( $\text{CoO}$ と $\text{V}_2\text{O}_5$ と無水酢酸リチウムを混合し、空气中に於て900度で3時間焼成して合成、ジェットミルにて粉碎)に変更した以外は実施例1と同様にして負極シートA-3を作った。更に実施例1の負極材料を $\text{SnSiO}_3 \cdot 0.625\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.375\text{P}_2\text{O}_5$ に変更した以外は実施例1と同様にして負極シートA-4を作った。これらの負極シートと実施例1の正極シートC-1からC-16を組み合わせ、実施例1と同様な実験をしたところほぼ実施例1と同様な結果を得た。この結果から、本発明の効果は、負極の構成には依存しない事がわかった。

#### 【0074】

【発明の効果】本発明の様にリチウムを挿入、放出することのできる正極、負極と、リチウム塩を含む非水電解質を電池容器に収納してなる非水二次電池に関し、該正極及び／又は負極が、少なくともアクリル酸またはメタアクリル酸エステル、アクリロニトリル及び酸成分を有\*

\*するビニルモノマーからなる共重合体を含有する非水二次電池により、良好な充放電サイクル特性と、高い容量を有し、製造適性のある電池を得ることが出来る。

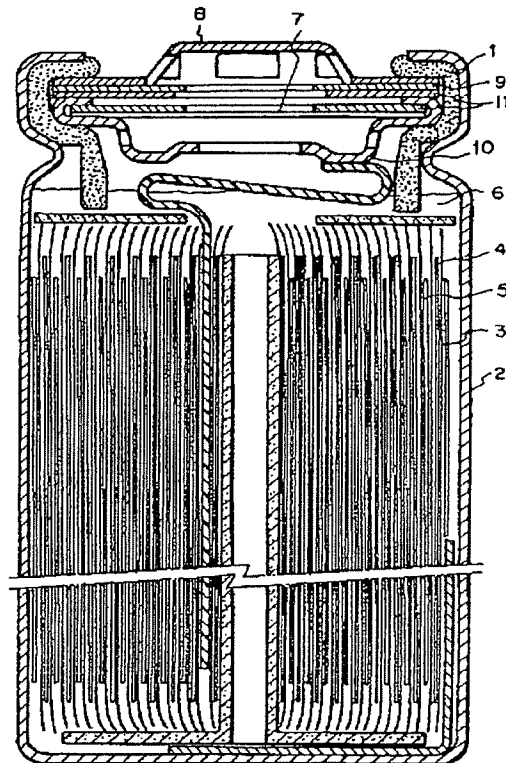
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例に使用した円筒型電池の断面図を示したものである。

#### 【符号の説明】

- 1 ポリプロピレン製絶縁封口体
- 2 負極端子を兼ねる負極缶（電池缶）
- 3 負極シート
- 4 セパレーター
- 5 正極シート
- 6 液体非水電解質
- 7 安全弁
- 8 正極端子を兼ねる正極キャップ
- 9 PTC素子
- 10 封口板
- 11 リング

【図1】



BEST AVAILABLE COPY